

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

А. С. Старков^{a}, О. В. Пахомов^a, И. А. Старков^b*

*^a Институт холода и биотехнологий,
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
191002, Санкт-Петербург, Россия*

*^b Institute for Microelectronics, Vienna University of Technology
A-1040, Wien, Austria*

Поступила в редакцию 14 декабря 2012 г.

Зависимость свойств тонкой сегнетоэлектрической пленки от ее толщины исследуется на основе модифицированной теории среднего поля Вейсса. На основе вариационного исчисления анализируется возможность включения градиентных слагаемых в термодинамический потенциал. Выведено интегральное уравнение для поляризации, которое обобщает известное уравнение Ланжевена на случай наличия границ у сегнетоэлектрика. Из анализа уравнения следует существование переходного слоя на границе между сегнетоэлектриками или между сегнетоэлектриком и диэлектриком. Показано, что диэлектрическая проницаемость в этом слое зависит от направления электрического поля даже тогда, когда граничащие сегнетоэлектрики являются однородными. Полученные в рамках модели Вейсса результаты сравниваются как с аналогичными результатами моделей, основанных на корреляционном эффекте и на наличии диэлектрического слоя на границе сегнетоэлектрика, так и с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451013060141

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические тонкие пленки и многослойные структуры на их основе привлекают пристальное внимание ученых всего мира благодаря возможностям их разнообразного применения в создании нового поколения устройств памяти, конденсаторов, пьезоэлектрических детекторов, охлаждающих устройств на основе электрокалорического эффекта и т. д. (см., например, [1–12]). Описание электрических полей, возникающих в тонких пленках, является важным как с практической точки зрения, так и для фундаментальной науки. Последнее представляется весьма актуальным в связи с экспериментальным обнаружением ряда необычных свойств тонких пленок, которые отличают их от массивного сегнетоэлектрика. К таким отличиям относятся, на-

пример, смещение максимума диэлектрической проницаемости, изменение потерь и ряд других [6, 7]. Зависимость свойств пленки от ее толщины принято называть размерным эффектом. Сегнетоэлектрические пленки, получаемые на сегодняшний день, как правило, являются поликристаллическими и представляют собой совокупность гранул размером порядка десятка нанометров. Согласно экспериментальным данным [1, 13] каждая гранула покрыта тонким слоем диэлектрика (“passive layer”), толщина которого приблизительно равна 2–5 нм, а диэлектрическая проницаемость — 40. Наличие диэлектрического слоя приводит к существенному изменению свойств сегнетоэлектрика. В частности, если размеры гранулы меньше некоторого критического значения, составляющего порядка 10 нм для PbTiO_3 и 40 нм для BaTiO_3 , то спонтанная поляризация в таких сегнетоэлектриках при комнатной температуре отсутствует [13]. Для теоретического описания размерных эффектов в сегнетоэлектрических пленках обычно используется теория фазовых переходов вто-

*E-mail: starkov@iue.tuwien.ac.at

рого рода Ландау, в выражение свободной энергии для которой добавляются слагаемые, учитывающие поверхностные, деформационные и градиентные эффекты [2–12]. Основой для вывода уравнения состояния неограниченного сегнетоэлектрика, как хорошо известно [14], являются модели Вейсса и Изинга. На наш взгляд, влияние границ сегнетоэлектрика также следует изучать в рамках этих моделей. Нетрудно проверить, что модель Изинга в простейшем варианте не может описать детали поведения поляризации вблизи границы, поэтому для описания неограниченного сегнетоэлектрика следует использовать теорию Вейсса. Данная работа посвящена последовательному применению теории Вейсса вблизи границы раздела сред.

Работа имеет следующую структуру. В разд. 2 на математическом уровне строгости выводятся вариационные принципы для сегнетоэлектриков, обобщающие вариационные принципы классической электродинамики. Возможность включения в функцию Лагранжа градиентных слагаемых, описывающих корреляционный эффект и влияющих на граничные условия, исследуется в разд. 3. В разд. 4 обсуждается модель сегнетоэлектрического слоя, основанная на корреляционном эффекте. Предсказываемая этой моделью зависимость критической температуры от толщины сравнивается с экспериментальными данными.

Раздел 5 посвящен исследованию простейшей двухслойной системы сегнетоэлектрик–диэлектрик в случае плоскопараллельных слоев. В отличие от работ [4, 6–8], рассматривается случай, когда диэлектрическая постоянная для диэлектрика является переменной величиной. В разд. 6 подход Вейсса модифицируется на случай граничащих сегнетоэлектриков. Главным объектом исследования является зависимость спонтанной поляризации от температуры. Поскольку рассматриваемая модель является одномерной, коэффициенты в последующих разложениях считаются скалярными величинами, хотя в общей ситуации их следует считать тензорными величинами. В данной работе мы затрагиваем только часть вопросов, относящихся к поверхности сегнетоэлектрика. Другая часть вопросов, такие как образование доменов, влияние деформаций, наличие заряда [6, 7, 15], градиентов концентрации веществ [16] уже нашли свое отражение в литературе. В то же время остается множество явлений, например, термодеформационные и термоэлектрические, которые до сих пор не учитываются при описании границы сегнетоэлектриков.

2. ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ И УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Для получения уравнения состояния сегнетоэлектрика, как правило, используют условие минимальности термодинамического потенциала при заданном значении напряженности [17]. При таком подходе условия на границе раздела сред частично выводятся из уравнений Максвелла, а частично постулируются. В данной работе предлагается изначально включить термодинамический потенциал в известную функцию Лагранжа (действие) для электромагнитного поля. Выдвинем следующее естественное требование: при исчезновении нелинейных слагаемых в уравнении, связывающем напряженность электрического поля \mathbf{E} и поляризацию \mathbf{P} , должны получаться обычные уравнения Максвелла. Для описания электромагнитного поля в некотором объеме Ω будем использовать потенциалы — скалярный $\varphi(\mathbf{x}, t)$, векторный $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ и термодинамический $F(\mathbf{P}, t)$, где t — время, \mathbf{x} — радиус-вектор в пространственной системе координат. Электромагнитное поле является локальным полем, действие S которого задается как

$$S = \int_0^t \int_{\Omega} \mathcal{L}(\mathbf{x}, t, \mathbf{P}, T) dx dt. \quad (1)$$

В формуле (1) функция Лагранжа имеет вид

$$\mathcal{L}(\mathbf{x}, t, \mathbf{P}, T) = \frac{\varepsilon_0}{2} (\nabla\varphi - \mathbf{A}_t)^2 + (\nabla\varphi - \mathbf{A}_t) \cdot \mathbf{P} - \frac{1}{2} [\nabla \times \mathbf{A}]^2 - F(\mathbf{P}, T), \quad (2)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная. Масштаб времени выбран таким образом, что скорость света равняется единице, токи в системе отсутствуют. Магнитные свойства среды не учитываются. Для их учета достаточно в правую часть (2) добавить еще один термодинамический потенциал, зависящий от намагниченности. Отметим, что ранее термодинамический потенциал в функцию Лагранжа не входил [18]. Уравнения Эйлера–Лагранжа сводятся к соотношениям [19]

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{L}_{\partial\varphi/\partial x_i} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{L}_{\partial A_i/\partial x_i} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \mathcal{L}_{\partial A_i/\partial x_j} = 0, \quad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \mathbf{P}} = 0.$$

Здесь x_i и A_i , $i = 1, 2, 3$, — декартовы компоненты соответственно векторов \mathbf{x} и \mathbf{A} , а нижние индексы

у \mathcal{L} означают производные по указанным переменным. Легко получить явный вид этих уравнений:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon_0(\nabla\varphi - \mathbf{A}_t) + \mathbf{P}) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0(\nabla\varphi - \mathbf{A}_t) + \mathbf{P}) - \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\nabla\varphi - \mathbf{A}_t = \frac{\delta F}{\delta \mathbf{P}}. \quad (5)$$

Обозначим через $\mathbf{E} = \nabla\varphi - \mathbf{A}_t$ напряженность электрического поля, $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$ — напряженность магнитного поля. Тогда

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0, \quad \varepsilon_0\mathbf{E}_t + \mathbf{P}_t = \nabla \times \mathbf{H}. \quad (6)$$

Из определения \mathbf{H} следует, что

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (7)$$

в свою очередь, для \mathbf{E} мы можем записать $\nabla \times (\mathbf{E} + \mathbf{A}_t) = 0$, т. е.

$$\mathbf{H}_t = -\nabla \times \mathbf{E}. \quad (8)$$

Совокупность уравнений (6)–(8) принято называть уравнениями Максвелла. К ним следует добавить уравнение

$$E_i = \frac{\delta F}{\delta P_i}, \quad (9)$$

которое называют материальным [20] и которое связывает поляризацию и напряженность электрического поля. Именно видом данного уравнения сегнетоэлектрик отличается от диэлектрика. Подчеркнем, что уравнение (9) не может рассматриваться независимо от системы уравнений Максвелла. Выбрав термодинамический потенциал в форме Ландау–Гинзбурга [17]

$$F(\mathbf{P}) = \frac{a}{2}\mathbf{P}^2 + \frac{b}{4}\mathbf{P}^4, \quad (10)$$

где a и b — коэффициенты Ландау–Гинзбурга, получаем материальное уравнение в виде

$$\mathbf{E} = a\mathbf{P} + b\mathbf{P}^3. \quad (11)$$

Таким образом, условие экстремальности действия (1), (2), (10) позволяет получить одновременно уравнения Максвелла (6)–(8) и материальное уравнение (11). Данный вывод справедлив и в случае, когда коэффициенты a и b являются непрерывными функциями времени и пространственных координат. Для слоистой системы, когда на границе раздела сред

происходит скачок координатной зависимости a и b , эти уравнения должны быть дополнены граничными условиями. Прежде чем привести необходимые уточнения, проведем некоторые общепринятые упрощения в рассматриваемой задаче. В большинстве случаев постоянная времени для исследуемых процессов является большой величиной по сравнению с характерным временем для электромагнитных процессов (определяемым как отношение характерного размера системы к скорости света). Следовательно, производные по времени в силу их малости можно опустить, ограничившись только скалярным потенциалом φ . В результате указанных упрощений получаем функционал энергии G ,

$$G = \int_{\Omega} \frac{\varepsilon_0}{2} (\nabla\varphi)^2 + \nabla\varphi \cdot \mathbf{P} - F(\mathbf{P}, T) dx, \quad (12)$$

условие экстремальности которого и дает искомую зависимость между \mathbf{E} и \mathbf{P} .

3. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Перейдем к обсуждению граничных условий. Будем предполагать, что коэффициенты $a = a(\mathbf{x})$ и $b = b(\mathbf{x})$ являются непрерывными функциями координат в области Ω за исключением некоторой поверхности Σ , где они имеют разрыв первого рода, т. е. Σ является границей раздела сред с различными свойствами. Согласно классическому вариационному исчислению, на границе раздела сред должны выполняться условия Вейерштрасса–Эрдмана [19], которые определяются только видом функционала. Для действия (1), (2), (10) или функционала (12) эти условия хорошо известны и требуют непрерывности потенциала φ , нормальной составляющей вектора диэлектрического смещения $\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ и касательной составляющей напряженности на поверхности Σ .

Поскольку речь зашла об условиях Вейерштрасса–Эрдмана, обсудим возможность введения в термодинамический потенциал G слагаемого $g(\nabla\mathbf{P})^2/2$ с некоторой постоянной g , как было предложено в работах [2–4, 8–12, 21]. В материальном уравнении (11) тогда возникает оператор Лапласа и появляется новое условие Вейерштрасса–Эрдмана, которое заключается в непрерывности нормальной составляющей поляризации P_n . В этом случае на границе сред Σ должны быть непрерывны нормальные составляющие как диэлектрического смещения \mathbf{D} , так и поляризации \mathbf{P} и, следовательно, напряженности \mathbf{E} , что противоречит общепринятым уравнениям

электромагнитного поля. Значит, в выражении для термодинамического потенциала F не может присутствовать слагаемое с $(\nabla \mathbf{P})^2$. Наличие этого слагаемого приводит к ошибкам. Например, при расчете диэлектрической проницаемости тонких сегнетоэлектрических пленок в работе [21] авторы не обратили внимание на то обстоятельство, что для кусочно-постоянной поляризации \mathbf{P} ее градиент содержит обобщенную дельта-функцию Дирака. Следовательно, интеграл от $(\nabla \mathbf{P})^2$ в этом случае расходится. Одним из возможных вариантов сохранения градиентного слагаемого является замена $\nabla \mathbf{P} \rightarrow \nabla \mathbf{D}$, т.е. выбор термодинамического потенциала в виде

$$F(\mathbf{P}) = \frac{a}{2} \mathbf{P}^2 + \frac{b}{4} \mathbf{P}^4 + \frac{g}{2} (\nabla \mathbf{D})^2. \quad (13)$$

Тогда материальное уравнение, связывающее поляризацию и напряженность электрического поля, примет вид

$$\mathbf{E} = -g \Delta \mathbf{D} + a \mathbf{P} + b \mathbf{P}^3. \quad (14)$$

В этом случае условия Вейерштрасса–Эрдмана на границах раздела сред согласуются с уравнениями Максвелла. Исследованию решения уравнения (14) посвящен следующий раздел.

4. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ С УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННОГО ЭФФЕКТА

В тонких пленках поляризация неоднородна по толщине. Если направить ось z поперек пленки, то пространственное распределение модуля поляризации $P(z) = |\mathbf{P}|$ с учетом корреляционного эффекта в отсутствие электрического поля определяется из решения уравнения

$$-g \frac{d^2 P}{dz^2} + aP = bP^3, \quad (15)$$

являющегося одномерным вариантом уравнения (14) при $\mathbf{E} = 0$. В качестве граничных условий выберем условия блокировки поляризации [22]

$$P(0) = P(h) = 0, \quad (16)$$

где h — толщина пленки. Предполагается, что вектор поляризации параллелен плоскости пленки и $\mathbf{P} = \mathbf{D}$. Если вектор поляризации \mathbf{P} перпендикулярен плоскости пленки, то электрическое смещение постоянно $\mathbf{D} = \text{const}$, уравнение для поляризации не является дифференциальным и поляризация однородна по толщине пленки. Таким образом, корреляционный эффект не может быть использован

для объяснения размерного эффекта в случае поляризации, перпендикулярной плоскости пленки. Вернемся к рассмотрению поляризации, параллельной плоскости пленки. Точное решение данной задачи получено, например, в работах [2, 3]. В сегнетофазе ($a < 0$, $T < T_C$) решение системы (15), (16) выражается через эллиптические функции:

$$P(z) = P_S \sqrt{\frac{2m}{1+m}} \operatorname{sn} \left(\frac{z}{h_0 \sqrt{1+m}}, m \right). \quad (17)$$

Здесь $P_S = \sqrt{-a/b}$ — спонтанная поляризация толстой пленки, $h_0 = \sqrt{-g/a}$ — корреляционная длина, $\operatorname{sn}(x, m)$ — эллиптический синус [23]. Параметр m определяется из трансцендентного уравнения

$$h = 2h_0 \sqrt{1+m} K(m), \quad (18)$$

где $K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода [23]. Для того чтобы $P(z)$ была действительной, необходимо выполнение условия $0 \leq m \leq 1$. Из свойств эллиптических функций [23] следует, что предел $m \rightarrow 1$ соответствует толстой пленке, $h \gg \pi h_0$, а предел $m \rightarrow 0$ соответствует $h \rightarrow \pi h_0$. Наличие данного предела показывает, что существует некоторая критическая толщина пленки $h_c = \pi h_0$, которой отвечает нулевая спонтанная поляризация, а при меньшей толщине пленки спонтанная поляризация отсутствует. Следовательно, фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу может произойти при уменьшении толщины пленки (наведенный толщиной фазовый переход). Температура этого перехода T_{ch} меньше температуры Кюри T_C . Зависимость T_{ch} от температуры вытекает из уравнения (18) и имеет вид

$$T_{ch} = T_C \left[1 - \left(\frac{h_c(0)}{h} \right)^2 \right], \quad (19)$$

$$h_c(0) = \pi \sqrt{\frac{g}{a_0 T_C}},$$

где $h_c(0)$ — критическая толщина пленки при $T = 0$, a_0 — постоянная Кюри–Вейсса в формуле, описывающей температурную зависимость коэффициента Ландау–Гинзбурга от температуры, $a = a_0(T - T_C)$. При $h \leq h_c(0)$ пленка находится в параэлектрической фазе во всем температурном диапазоне и спонтанная поляризация отсутствует. Основной недостаток подхода выявляется при сравнении формулы (18) с полученной в работе [24] экспериментальной зависимостью температуры перехода от толщины для титаната бария BaTiO_3 :

$$T_{ch} = T_C - \frac{1000}{h}. \quad (20)$$

Формула (19), описывающая квадратичную зависимость температуры перехода от обратной толщины пленки, находится в явном противоречии с экспериментально полученной формулой (20), где эта зависимость является линейной. Заметим, что в произвольное решение уравнения (15) зависимость от температуры входит только через зависимость от h_0 в переменной z/h_0 , т.е. квадратичная зависимость (19) присутствует во всех без исключения решениях (15). Конечно, можно несколько изменить характер этой зависимости при использовании, например, граничных условий импедансного типа [2, 22], но линейную зависимость (20) получить не удастся ни при каких граничных условиях. Таким образом, сравнение зависимости температуры фазового перехода T_{ch} с экспериментальными данными позволяет утверждать, что данная модель неправильно описывает результаты эксперимента и ее следует уточнить. Перейдем к исследованию более простой модели, когда переходный слой моделируется слоем диэлектрика (модель “passive layer” [6, 15]).

5. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ДВУХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК–ДИЭЛЕКТРИК

Рассмотрим плоский слой сегнетоэлектрика толщиной h_f (среда 1), на котором располагается слой диэлектрика толщиной h_d (среда 2). В дальнейшем величины, относящиеся к слоям сегнетоэлектрика и диэлектрика, будут помечаться соответственно индексами f и d . Обозначим суммарную толщину слоев через $h = h_f + h_d$, направим координату z поперек слоев и будем считать диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_d(z)$ в среде 2 переменной величиной. Также предположим, что потенциал на внешних границах системы отсутствует, т.е. будем искать спонтанную поляризацию. Данная задача неоднократно рассматривалась в литературе [6, 15], но для постоянной величины ε_d . Обозначим через E и P с соответствующими индексами проекции векторов напряженности и поляризации на ось z . Тогда материальные уравнения, связывающие эти величины, имеют вид

$$E_f = aP_f + bP_f^3, \quad P_d = \varepsilon_0(\varepsilon_d - 1)\varepsilon_0 E_d. \quad (21)$$

Помимо соотношений (21) напряженность и поляризация удовлетворяют условию отсутствия пространственных зарядов:

$$\frac{d}{dz}(\varepsilon_d(z)E_d(x)) = 0, \quad \frac{d}{dz}(\varepsilon_0 E_f + P_f) = 0, \quad (22)$$

из которых с учетом (20) следует, что $E_f = \text{const}$, $E_d(x) = E_2/\varepsilon(x)$, где E_2 — постоянная интегрирования, неизвестная на данном этапе вычислений. Кроме того, должно быть непрерывно электрическое смещение на границе $z = h_f$:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_d(h_f) E_d = \varepsilon_0 E_f - P_f, \quad (23)$$

и отсутствовать разность потенциалов на границах $z = 0$ и $z = h$:

$$E_f h_f + E_2 \int_{h_f}^h \frac{dz}{\varepsilon_d(z)} = 0. \quad (24)$$

Обозначим отношение толщин слоев через $\kappa = h_d/h_f$ и введем эффективную диэлектрическую проницаемость диэлектрика соотношением

$$\frac{1}{\varepsilon_{ef}} = \frac{1}{h_d} \int_{h_f}^h \frac{dz}{\varepsilon(z)}. \quad (25)$$

Тогда соотношение (24) может быть переписано в виде

$$E_f + E_2 \varepsilon_{ef} \kappa = 0. \quad (26)$$

Для краткости записи введем параметр

$$\eta = \frac{\kappa h_d \varepsilon_{ef}}{\varepsilon_0(\kappa h_d \varepsilon_{ef} + 1)}. \quad (27)$$

С использованием введенных обозначений запишем решение задачи (21)–(24) в виде

$$P_f = \sqrt{-\frac{a + \eta}{b}}, \quad E_f = -\eta P_f, \quad (28)$$

$$E_d = -\frac{E_f}{\kappa h_d \varepsilon_{ef}}.$$

Обсудим полученные результаты. Спонтанная поляризация для системы сегнетоэлектрик–диэлектрик оказывается такой же, как у одиночного сегнетоэлектрика, у которого коэффициент Ландау–Гинзбурга a заменен на $a + \eta$. Это означает смещение температуры Кюри на величину

$$\Delta T_C = \eta/a_0. \quad (29)$$

Таким образом, понижение температуры Кюри линейным образом зависит от толщины слоя диэлектрика и обратно пропорционально толщине сегнетоэлектрика. Данный вывод подтверждается результатами эксперимента [24]. Для заданной температуры существует критическое значение отношения толщин диэлектрика и сегнетоэлектрика κ_c , такое что при $\kappa > \kappa_c$ спонтанная поляризация в системе отсутствует. Отметим, что, несмотря на нулевой потенциал, напряженность отлична от нуля и ее

направления в слоях сегнетоэлектрика и диэлектрика противоположны друг другу. Направление напряженности в сегнетоэлектрике противоположно направлению поляризации (деполяризующее поле), а в диэлектрике напряженность и поляризация сонаправлены. Отметим также, что в полученные формулы не вошла координатная зависимость $\epsilon_d(z)$ в явном виде, а присутствует только зависимость от эффективной диэлектрической проницаемости.

6. ПОЛЕ ВЕЙССА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА СРЕД

Существуют различные подходы к вычислению феноменологических коэффициентов a и b в уравнении Ландау – Гинзбурга (11) [14, 17]. Рассмотрим приближение самосогласованного поля Вейсса, как наиболее простое. Напомним его основные положения для неограниченных сегнетоэлектриков [20]. Самосогласованное электрическое поле в сегнетоэлектрике E_{ef} есть сумма истинного электромагнитного поля E и молекулярного поля βP :

$$E_{ef} = E + \beta P, \tag{30}$$

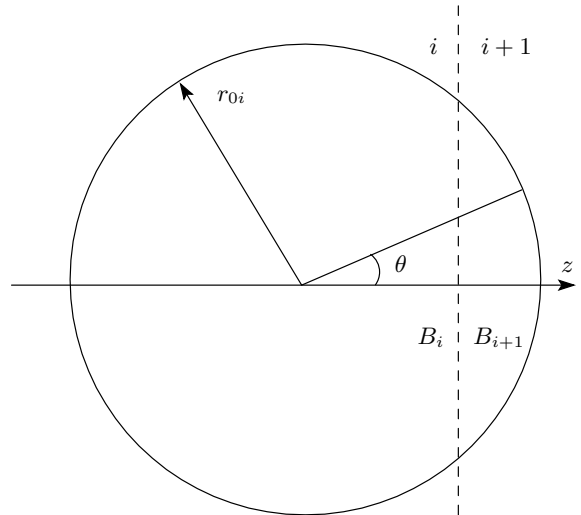
где β — некоторая положительная постоянная, характеризующая свойства данного сегнетоэлектрика. Пусть в единичном объеме сегнетоэлектрика содержится N диполей с постоянным электрическим моментом p_0 . Опишем около произвольной точки сегнетоэлектрика шар B радиуса r_0 и обозначим через θ полярный угол, отсчитываемый от направления \mathbf{E} . Величина r_0 определяется характерным расстоянием, на котором взаимодействуют диполи. В классической теории Вейсса ответ от r_0 не зависит. Потенциальная энергия диполя в электрическом поле равна

$$U = -p_0 E_{ef} \cos \theta. \tag{31}$$

В соответствии с теоремой Больцмана распределение молекул определится уравнением

$$dN = c \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta = c \exp(\alpha \cos \theta) d\theta. \tag{32}$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, dN — число диполей, углы осей которых лежат в пределах между θ и $\theta + d\theta$, $\alpha = p_0 E_{ef} / k_B T$, c — нормировочная постоянная, определяемая из условия, что общее число всех диполей в шаре B равно VN , где $V = 4\pi r_0^3 / 3$ — объем шара, или



Положение шара B относительно границы раздела двух сред

$$\int_{(B)} dN = VN. \tag{33}$$

Принимая во внимание значение интеграла

$$\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{2 \operatorname{sh} \alpha}{\alpha}, \tag{34}$$

находим значение постоянной $c = \alpha N / \operatorname{sh} \alpha$. Общий момент диполей равен $p_0 dN$, а его проекция на направление \mathbf{E} равна $p_0 \cos \theta dN$. Следовательно, поляризация сегнетоэлектрика удовлетворяет уравнению

$$P = \int_0^\pi p_0 \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = p_0 N \left(\operatorname{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right). \tag{35}$$

Формула (33) при $\beta = 0$ была впервые получена Ланжевенем и функция $L(\alpha) = \operatorname{cth} \alpha - 1/\alpha$ называется функцией Ланжевена. При $E \rightarrow \infty$ поляризация асимптотически стремится к своему предельному значению $P_\infty = p_0 N$. Положив $E = 0$, для нахождения спонтанной поляризации $P_S = P(E = 0)$ имеем уравнение

$$y = L\left(\frac{3T_C}{T} y\right), \tag{36}$$

в котором неизвестной величиной является нормированная поляризация $y = P_S / P_\infty$, а $T_C = p_0^2 \beta N / 3k_B$ — температура фазового перехода, температура Кюри. При малых значениях напряженности уравнение Ланжевена переходит в уравнение Ландау – Гинзбурга (11) [20].

Проведенные выше вычисления становятся непригодными вблизи границы раздела двух сегнетоэлектриков, когда часть B_1 рассматриваемого круга находится в одной среде (среда 1), а часть B_2 — в другой (среда 2) (см. рисунок). Направим ось z перпендикулярно границе раздела, поместив ее начало на границу раздела, и будем считать напряженность параллельной этой оси. Заметим, что при других направлениях \mathbf{E} результат будет другой, т. е. вблизи границы раздела сред диэлектрическая проницаемость и другие параметры среды зависят не только от величины напряженности электрического поля, но и от ее направления. Индексы «1, 2» в дальнейшем будут указывать на принадлежность среде с соответствующим номером. Поляризация вблизи границы является неизвестной функцией координаты z , $P = P(z)$. Очевидно, что при удалении от границы на расстояние, превышающее r_0 , поляризация становится постоянной величиной: $P(z) = P_1$ при $z < r_0$, $P(z) = P_2$ при $z > r_0$, где $P_{1,2}$ — поляризация для безграничного сегнетоэлектрика с номером 1 или 2. Поэтому будем интересоваться поведением поляризации только в переходном слое $|z| < r_0$. Координата z связана с полярным радиусом r и углом θ стандартным соотношением $z = r \cos \theta$. Формула (32) остается в силе, если считать α функцией координаты z :

$$\alpha(z) = \frac{p_0(z)(E(z) + \beta(z)P(z))}{k_B T(z)}, \quad (37)$$

коэффициенты $p_0(z)$ и $\beta(z)$ также считаются кусочно-постоянными:

$$\beta(z) = \begin{cases} \beta_1, & z < 0, \\ \beta_2, & z > 0, \end{cases} \quad (38)$$

$$p_0(z) = \begin{cases} p_{01}, & z < 0, \\ p_{02}, & z > 0. \end{cases}$$

Здесь $\beta_{1,2}, p_{01,2}$ — постоянные, характеризующие среды с соответствующим номером. Температуру $T(z)$ будем считать постоянной: $T(z) = T = \text{const}$, предполагая малость термоэлектрических эффектов, приводящих к изменению температуры. Уравнение (33) заменяется на следующее:

$$\int_{(B)} dN = V_1 N_1 + V_2 N_2, \quad (39)$$

где $V_{1,2}$ — объем части шара B , находящийся соответственно в среде 1, 2. Уравнение (39) позволяет определить постоянную c в (32). Обобщением уравнения Ланжевена является следующее уравнение:

$$P(z) = \frac{(V_1 N_1 + V_2 N_2) \int_{(B)} \int p_0(z) e^{\alpha(z) \cos \theta} r^2 \sin \theta \cos \theta d\theta dr}{2\pi \int_{(B)} \int e^{\alpha(z) \cos \theta} r^2 \sin \theta d\theta dr}. \quad (40)$$

Для однозначного определения $P(z)$ из уравнения (40) его следует дополнить уравнением неразрывности, связывающим $E(z)$ и $P(z)$, и задать условие для определения $E(z)$. Для неоднородной среды распределение напряженности сильно зависит от задания потенциала, поэтому рассмотрим разбиравшийся в разд. 4 простейший случай, когда внешнее поле отсутствует, а среды 1 и 2 имеют конечные толщины h_1 и h_2 . В этом случае электрическое поле должно удовлетворять следующему условию:

$$\int_{-h_1}^{h_2} E(z) dz = 0. \quad (41)$$

Условие неразрывности задается в стандартном виде

$$\epsilon_0 E(z) + P(z) = D, \quad (42)$$

где D — постоянное электрическое смещение. Таким образом, для нахождения поляризации $P(z)$ (или напряженности $E(z)$) следует решить нелинейное интегральное уравнение (40) совместно с условиями (41), (42). Задача (40)–(42), в отличие от случая однородного сегнетоэлектрика, является чрезвычайно сложной даже для численного решения, и стандартные методы решения интегральных уравнений здесь неприменимы. Предложенный вариант обобщения теории среднего поля является простейшим и, естественно, обладает некоторыми недостатками. Например, эквипотенциальной поверхностью для поля электрического диполя предполагается сфера. Это предположение верно только для однородного

пространства. Радиус r_0 считается не зависящим от свойств сегнетоэлектрика и одинаков в средах 1 и 2. Более точные результаты могут быть получены, если взять строгую формулу для поля диполя вблизи границы раздела сред и интегрирование проводить по всему пространству. Тем не менее, несмотря на отсутствие точного решения, из вида уравнения (40) (или его более точного аналога) могут быть сделаны некоторые качественные выводы. На границе двух сегнетоэлектриков или сегнетоэлектрика и диэлектрика возникает переходный слой некоторой толщины ($2r_0$ для рассматриваемой модели). Поляризация и напряженность электрического поля являются непрерывными на границе, но достаточно резко изменяются в пределах переходного слоя. Поверхностная плотность зарядов на границе в теории Вейсса отсутствует. Диэлектрическая проницаемость в этом слое зависит от направления электрического поля, даже если граничащие среды являются однородными.

Явные формулы удается написать в случае, когда толщина переходного слоя мала по сравнению с толщиной сегнетоэлектрика, $r_0/h \ll 1$. Тогда знание явного вида зависимости $P(z)$ не требуется, а, как будет показано ниже, достаточно знания интегральной характеристики этой зависимости. Итак, рассмотрим задачу о нахождении спонтанной поляризации и ее температурной зависимости в двухслойной системе, состоящей из слоя собственно сегнетоэлектрика толщины h_f и переходного слоя толщины $2r_0$, $h_f + 2r_0 = h$. В сегнетоэлектрике будем считать справедливыми уравнения Ландау–Гинзбурга:

$$E = aP + bP^3, \quad z \in [0; h_f]. \quad (43)$$

Во всей системе должно выполняться условие непрерывности (42). Кроме того, на границах системы должна отсутствовать разность потенциалов:

$$\int_0^h E(z) dz = 0. \quad (44)$$

Будем рассматривать переходный слой как малое возмущение слоя сегнетоэлектрика. Тогда можно использовать теорию возмущений и искать решение поставленной задачи в виде суммы решения невозмущенной задачи и малых поправочных слагаемых:

$$P = P_S + \delta P, \quad E = \delta E, \quad D = P_S + \delta D, \quad (45)$$

где δP , δE и δD — малые величины, $O(r_0/h)$. Малость понимается в интегральном смысле, т. е.

$$\int_0^h |\delta P(z)| dz = O(r_0). \quad (46)$$

В результате элементарных выкладок получаем соотношение

$$\varepsilon \delta E = -\frac{P_S}{h} \int_0^h \left(1 - \frac{P(z)}{P_S}\right) dz. \quad (47)$$

Формула (48) связывает величину деполяризующего поля δE с интегральным значением поляризации в переходном слое. Сравнение формул (28) и (47) позволяет сделать следующий вывод: если толщина диэлектрика и его диэлектрическая проницаемость удовлетворяют соотношениям

$$h_d = 2r_0, \quad \frac{1}{\varepsilon_{ef}} = \frac{1}{2r_0} \int_0^h \left(1 - \frac{P(z)}{P_S}\right) dz, \quad (48)$$

то модель сегнетоэлектрика с диэлектрическим слоем и модель Вейсса дают одинаковые (с точностью до малых величин $O(r_0/h)$) значения для деполяризующего поля, поляризации и, следовательно, температуры фазового перехода. Значит, теория среднего поля может служить обоснованием модели “passive layer”. Для обеих моделей температура фазового перехода линейным образом зависит от обратной толщины слоя, что согласуется с экспериментальными данными [24].

7. ВЫВОДЫ

В работе исследована законность включения в термодинамический потенциал Ландау–Гинзбурга сегнетоэлектрика слагаемого, пропорционального квадрату градиента поляризации, и показано, что наличие указанной величины $((\nabla P)^2)$ приводит к граничным условиям, противоречащим классической электродинамике Максвелла. Как следствие, данное слагаемое следует исключить из рассмотрения или заменить на квадрат градиента электрического смещения $((\nabla D)^2)$. В свою очередь, для описания границы сегнетоэлектриков вместо учета градиентных слагаемых предлагается использовать модель среднего поля Вейсса. Из анализа уравнений, вытекающих из этой модели, следует существование тонкого переходного слоя на границе сегнетоэлектриков. Диэлектрическая проницаемость в этом слое зависит от направления электрического поля

(даже при отсутствии такой зависимости в граничащих сегнетоэлектриках), а поляризация и напряженность удовлетворяют весьма сложному нелинейному интегральному уравнению, обобщающему хорошо известное уравнение Ланжевена на случай граничащих сред. Поскольку точное решение полученного интегрального уравнения найти не удается, строится приближенное решение, использующее малость толщины переходного слоя по сравнению с толщиной диэлектрика. В окончательные формулы входит только среднее значение поляризации в переходном слое. При определенном выборе параметров результаты, полученные с помощью моделей Вейсса и “passive layer”, совпадают. Иными словами, в работе показана возможность моделирования наличия переходного слоя в многослойных сегнетоэлектрических структурах тонким слоем диэлектрика. Данный факт позволяет существенно упростить расчеты физических параметров данного типа материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Ishibashi, H. Orihara, and D. R. Tilley, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3292 (1998).
2. L.-H. Ong, J. Osman, and D. R. Tilley, *Phys. Rev. B* **63**, 144109 (2001).
3. M. Glinchuk, E. Eliseev, and V. Stephanovich, *Phys. Sol. St.* **44**, 953 (2002).
4. Z.-G. Ban, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, *Phys. Rev. B* **67**, 184104 (2003).
5. A. L. Roytburd, S. Zhong, and S. P. Alpay, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092902 (2005).
6. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006).
7. A. K. Tagantsev and G. Gerra, *J. Appl. Phys.* **100**, 051607 (2006).
8. I. B. Misirlioglu, G. Akcaу, S. Zhong, and S. P. Alpay, *J. Appl. Phys.* **101**, 036107 (2007).
9. J. H. Qiu and Q. Jiang, *J. Appl. Phys.* **103**, 034119 (2008).
10. X. Lu, B. Wang, Y. Zheng, and C. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 035303 (2008).
11. J. H. Qiu and Q. Jiang, *J. Appl. Phys.* **105**, 034110 (2009).
12. В. М. Фридкин, Р. В. Гайнутдинов, С. Дюшарм, УФН **180**, 209 (2010) [V. M. Fridkin, R. V. Gaynutdinov, and S. Ducharme, *Phys. Usp.* **53**, 199 (2010)].
13. K. Ishikawa and T. Uemori, *Phys. Rev. B* **60**, 11841 (1999).
14. B. Strukov and A. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations*, Springer, Berlin (2012).
15. A. Tagantsev, L. Cross, and J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*, Springer (2010).
16. M. Marvan, P. Chvosta, and J. Fousek, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 221922 (2005).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982) [L. Landau, E. Lifshits, and L. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*, Butterworth-Heinemann (1995)].
18. I. Savelyev and G. Leib, *Fundamentals of Theoretical Physics*, Imported Publ. (1983).
19. N. Akhiezer and M. Alferieff, *The Calculus of Variations*, Taylor & Francis Group (1988).
20. И. Е. Тамм, *Основы теории электричества*, Наука, Москва (1976) [I. Tamm, *Fundamentals of the Theory of Electricity*, Mir, Moscow (1979)].
21. V. N. Nechaev and A. V. Shuba, *Rus. Acad. Sci. Phys.* **72**, 1230 (2008).
22. O. G. Vendik and S. P. Zubko, *J. Appl. Phys.* **82**, 4475 (1997).
23. H. Bateman, *Higher Transcendental Functions*, McGraw-Hill, New York (1955).
24. S. T. Davitadze, S. N. Kravchun, B. A. Strukov, B. M. Goltzman, V. V. Lemanov, and S. G. Shulman, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1631 (2002).